



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**УРАЛЬСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ  
ГОРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ И ОКИСЛЯЕМОСТИ  
ПРИРОДНОЙ ВОДЫ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ И КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ К  
ЛАБОРАТОРНЫМ ЗАНЯТИЯМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ХИМИЯ» ДЛЯ  
СТУДЕНТОВ НАПРАВЛЕНИЯ 650100 «ПРИКЛАДНАЯ ГЕОЛОГИЯ»**

**ЕКАТЕРИНБУРГ  
2003**




**ОДОБРЕНО**

Методической комиссией  
горно-механического факультета

"25" декабря 2002 г.

Председатель комиссии

 доц. Комаров А.Я.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ И ОКИСЛЯЕМОСТИ  
ПРИРОДНОЙ ВОДЫ**

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ И КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ К  
ЛАБОРАТОРНЫМ ЗАНЯТИЯМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ХИМИЯ» ДЛЯ  
СТУДЕНТОВ НАПРАВЛЕНИЯ 650100 «ПРИКЛАДНАЯ ГЕОЛОГИЯ»

*Определение жесткости и окисляемости природной воды:*  
Методические указания и контрольные задания к лабораторным занятиям по дисциплине «Химия» для студентов направления 650100 «Прикладная геология»/ Р.А. Апакашев; Уральская государственная горно-геологическая академия. - Екатеринбург: Изд-во УГГГА, 2003. - 14 с.

Методические указания содержат краткое теоретическое введение и описание экспериментальной части лабораторных работ по определению жесткости и окисляемости природной воды, а также соответствующие контрольные задания для самостоятельного выполнения.

Методические указания рассмотрены на заседании кафедры химии 6 ноября 2002 года (протокол № 3) и рекомендованы для издания в УГГГА.

Рецензент: С.Н. Тагильцев, проф., д-р. техн. наук.

# 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

## 1.1. Жесткость воды

Ввиду широкой распространенности минералов кальция, магния, железа, соответствующие ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  почти всегда содержатся в природной воде. Минералы данных металлов, как правило, малорастворимы. Однако обычно вода содержит диоксид углерода, поглощенный из атмосферного воздуха. Это служит причиной образования хорошо растворимых кислых солей – гидрокарбонатов, например,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

Природная вода, содержащая в растворе большое количество солей кальция или магния, называется жесткой водой в противоположность мягкой воде, содержащей мало солей кальция и магния или совсем не содержащей их.

**Жесткость воды (Ж)** — мера содержания в воде солей (обычно солей кальция и магния). Различают карбонатную, некарбонатную и общую жесткость.

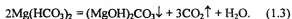
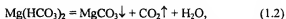
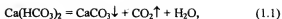
**Карбонатная жесткость  $J_k$**  обуславливается содержанием гидрокарбонатов кальция и магния.

**Некарбонатная жесткость  $J_n$**  обуславливается содержанием хлоридов, сульфатов и других (кроме гидрокарбонатов) солей кальция и магния.

**Общая жесткость  $J_{\text{общ}}$**  определяется общим содержанием солей:

$$J_{\text{общ}} = J_k + J_n.$$

При длительном кипячении воды выделяется диоксид углерода и выпадает осадок, состоящий преимущественно из карбоната кальция, вследствие чего жесткость уменьшается:



Кипячением нельзя полностью устранить всю карбонатную жесткость (растворимость  $\text{CaCO}_3$  составляет 0,01 г/л, а  $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$  – 0,04 г/л), поэтому употребляют термин «устраиваемая или временная жесткость», понимая под этим термином концентрацию гидрокарбонатов, удаляемых из воды при кипячении в течение 1 ч. Оставшаяся после кипячения воды жесткость называется постоянной жесткостью.

Количественно жесткость воды выражают суммой миллиэквивалентов ионов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды. Так, один миллиэквивалент жесткости отвечает содержанию 20,04 мг/л ионов  $\text{Ca}^{2+}$  или 12,16 мг/л ионов  $\text{Mg}^{2+}$ . Вода с жесткостью менее 4 мэкв/л характеризуется как мягкая, от 4 мэкв/л до 8 мэкв/л – средней жесткости, от 8 мэкв/л до 12 мэкв/л – жесткая и выше 12 мэкв/л – очень жесткая.

Жесткость природных вод изменяется в широких пределах. Она различна в разных водоемах, а в одной и той же реке изменяется в течение года (минимальна во время паводка). Жесткость вод морей значительно выше, чем рек и озер. Так, вода Черного моря имеет общую жесткость 65,5 мэкв/л. Среднее значение жесткости воды мирового океана 130,5 мэкв/л (в том числе на  $\text{Ca}^{2+}$  приходится 22,5 мэкв/л, на  $\text{Mg}^{2+}$  – 108 мэкв/л).

## 1.2. Умягчение воды

Часто воду приходится подвергать дополнительной обработке, чтобы снизить в ней концентрацию ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , вызывающих жесткость воды. Эти ионы реагируют с мылами, образуя нерастворимые вещества. Хотя при их взаимодействии с синтетическими моющими средствами не образуются нерастворимых осадков, указанные ионы неблагоприятно влияют на эффективность действия синтетических моющих средств. При нагревании воды, содержащей  $\text{Ca}^{2+}$  и гидрокарбонат-ионы, из нее выделяется часть диоксида углерода. В результате этого происходит образование нерастворимого карбоната кальция (см. реакцию 1.1) и в водонагревательных устройствах накапливаются минеральные отложения (накипь).

Твердый  $\text{CaCO}_3$  покрывает поверхность водонагревательных систем, что снижает их нагревательную способность. Особенно много накипи откладывается на стенках бойлеров, где вода нагревается под давлением в трубах, обвивающих печь. Образование накипи снижает эффективность теплопередачи и может привести к плавлению трубок.

Вода из всех источников питьевой воды требует умягчения. Обычно это необходимо для воды из подземных источников, где она достаточно долго соприкасается с известняком ( $\text{CaCO}_3$ ) и другими минералами, содержащими ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ .

Для водоумягчения применяют методы осаждения и ионного обмена. Путем осаждения катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  переводят в малорастворимые соединения, выпадающие в осадок. Это достигается либо кипячением воды, либо химическим путем - введением в воду соответствующих реагентов. При кипячении гидрокарбонаты кальция и магния превращаются в  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg(OH)}_2$ , в результате чего устраняется только карбонатная жесткость.

При химическом методе осаждения чаще всего в качестве осадителя пользуются известью или содой. При этом в осадок (также в виде  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Mg(OH)}_2$ ) переводятся все соли кальция и магния.

Для устранения жесткости методом ионного обмена или катионирования воду пропускают через слой катионита. При этом катионы кальция и магния, находящиеся в воде, обмениваются на катионы натрия, содержащиеся в применяемом катионите. В некоторых случаях требуется удалить из воды не только катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , но и другие катионы и анионы. В таких случаях воду пропускают последовательно через катионит, содержащий в обменной форме водородные ионы (Н-катионит), и анионит, содержащий гидроксид-ионы (ОН-анионит). В итоге вода освобождается как от катионов, так и от анионов солей. Такая обработка воды называется ее обессоливанием.

### 1.3. Определение жесткости воды

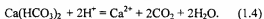
Определение жесткости воды имеет большое практическое значение.

Существуют различные способы определения жесткости. Рассмотрим два из них:

1) определение временной жесткости с помощью титрованного раствора соляной кислоты (метод нейтрализации); 2) определение общей жесткости методом комплексообразования.

#### 1.3.1. Определение временной жесткости методом нейтрализации

При титровании образца воды соляной кислотой (в присутствии индикатора, например, метилового оранжевого) происходит разложение гидрокарбонатов, обуславливающих временную жесткость:





**Методика определения.** Отбирают в коническую колбу пипеткой или мерным цилиндром 100 мл исследуемой воды, добавляют 2 - 3 капли метилового оранжевого и титруют 0,1 н. раствором HCl до появления оранжевой окраски.

**Расчет результатов анализа.** 1 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты соответствует  $C_H(HCl) \cdot V(HCl) = 0,1 \cdot 1 \cdot 10^{-3}$  экв иона  $Ca^{2+}$  или иона  $Mg^{2+}$ . Тогда, если на титрование 100 мл воды израсходовано  $V(HCl)$  мл соляной кислоты, величина временной (устраимой) жесткости составит:

$$\begin{aligned} Ж &= C_H(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 1000 / V(H_2O) = C_H(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 1000 / 100 = \\ &= C_H(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 10 \text{ мэкв/л}, \quad (1.5) \end{aligned}$$

где Ж - устранимая жесткость воды (мэкв/л);

$C_H(HCl)$  - эквивалентная концентрация (нормальность) раствора соляной кислоты;

$V(HCl)$  - объем раствора кислоты (мл), израсходованный при титровании.

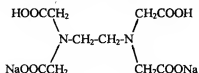
$V(H_2O)$  - объем воды (мл), взятый для анализа.

### 1.3.2. Определение общей жесткости методом комплексообразования

**Понятие о комплексах.** Комплексоны - вещества, образующие исключительно устойчивые комплексные соединения. Комплексоны являются производными аминополикарбоновых кислот. Большое практическое значение из данных соединений приобрела этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА).

На практике обычно применяют двунатриевую соль этой кислоты,

которую называют **комплексом III** или **трилоном Б**:



**Индикаторы.** В качестве индикаторов при комплексометрических титрованиях часто применяют органические вещества (мурексид, эриохром черный Т). Эти индикаторы в щелочной среде имеют синюю окраску.

Ионы кальция, магния и ряда других металлов образуют с индикаторами комплексные соединения, окрашенные в вишнево-красный цвет. При титровании трилоном Б раствора, содержащего определяемый катион и индикатор, ионы металла переходят от индикатора к трилону Б, так как образуется более прочное комплексное соединение. При этом выделяется свободный индикатор. В точке эквивалентности красная окраска раствора переходит в синюю, свойственную индикатору.

Для поддержания pH раствора на требуемом уровне обычно в титруемый раствор добавляют аммиачную буферную смесь ( $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $\text{pH} \approx 10$ ).

**Методика определения.** Для анализа берут 20 мл воды и приливают 3 мл аммиачного буферного раствора. Затем добавляют индикатор (эриохром черный Т) до виннокрасного окрашивания раствора и титруют воду рабочим раствором трилона Б. Точку эквивалентности фиксируют в момент перехода окраски раствора из виннокрасной в синюю с зеленоватым оттенком.

**Расчет результатов анализа.** Общую жесткость воды вычисляют по формуле:

$$J_{\text{обш}} = C(\text{тр}) \cdot V(\text{тр}) \cdot 1000 / V(\text{H}_2\text{O}), \quad (1.6)$$

где  $J_{\text{общ}}$  - общая жесткость воды (мэкв/л);

$C_t(\text{тр})$  – эквивалентная концентрация (нормальность) раствора трилона Б;

$V(\text{тр})$  – объем рабочего раствора (мл), израсходованный при титровании;

$V(\text{H}_2\text{O})$  – объем воды (мл), взятый для анализа.

## 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

### 2.1. Окисляемость воды

Окисляемость воды выражают в миллиграммах кислорода, необходимого для окисления различных восстановителей, содержащихся в воде. К числу таких восстановителей относятся нитриты, двухвалентное железо, сероводород и различные вещества органического происхождения, часто являющиеся загрязнителями воды.

Распространенный метод определения окисляемости воды основан на способности перманганата калия восстанавливаться в кислой среде до двухвалентного марганца за счет окисления веществ, находящихся в воде.  $\text{KMnO}_4$ , не израсходованный на окисление пробы воды, восстанавливают щавелевой кислотой  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , избыток которой оттитровывают перманганатом.

### 2.2. Определение окисляемости воды

**Методика определения.** В колбу на 250 мл помещают  $V$  мл анализируемой воды, прибавляют  $(100 - V)$  мл дистиллированной воды, перемешивают, добавляют 10 мл раствора разбавленной серной кислоты

(1 : 3) и из бюретки приливают точно 10 мл 0,01 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ . Раствор нагревают и кипятят 10 мин, считая с момента закипания. Для равномерного кипения в колбу помещают несколько чистых капилляров. Если проба при нагревании обесцветилась, то опыт повторяют, беря меньший объем испытуемой воды. По истечении 10 мин в горячий раствор быстро добавляют из бюретки точно 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Избыток перманганата, оставшийся после окисления веществ, содержащихся в пробе, реагирует со щавелевой кислотой по уравнению:



В результате реакции раствор обесцвечивается.

Избыток щавелевой кислоты тотчас же титруют 0,01 н.  $\text{KMnO}_4$  до появления слабозеленого окрашивания, сохраняющегося в течение одной минуты.

Одновременно проводят контрольное определение «пустой пробы». Для этого отбирают  $(100 - V)$  мл дистиллированной воды в колбу для титрования, добавляют 10 мл 0,01 н.  $\text{KMnO}_4$  и повторяют весь процесс определения, описанный выше для исследуемой воды.

Расчет величины окисляемости воды производят по формуле:

$$D = T(a_1 - a_2) \cdot 1000/V, \quad (2.2)$$

где  $D$  - величина окисляемости в миллиграммах кислорода на 1 литр воды;

$T$  - титр 0,01 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ , выраженный числом миллиграммов кислорода в 1 миллилитре (указывается преподавателем);

$a_1$  - расход 0,01 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  на титрование анализируемой

пробы, мл;

$a_1$  - расход 0,01 н. раствора  $\text{KMnO}_4$  на титрование «пустой» пробы, мл;

$V$  – объем пробы, взятой для титрования, мл.

### 3. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Чему равна жесткость 1 %- ного раствора сульфата магния? ( $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ ). Ответ: 166,2 мэкв/л.

2. При упаривании одного литра воды из подземного источника было получено 13,6 мг гипса ( $\text{CaSO}_4$ ). Чему равна жесткость этой воды? Ответ: 0,2 мэкв/л.

3. Чему равна жесткость раствора, содержащего в 10 л 200 мг сульфата кальция и 100 мг сульфата магния? Ответ: 0,46 мэкв/л.

4. Сколько граммов  $\text{MgCl}_2$  содержится в 5 л раствора, имеющего жесткость 7,14 мэкв/л. Какова эквивалентная концентрация (нормальность) этого раствора? Ответ: 1,7 г ; 0,00714 н.

5. Чему равна жесткость природной воды, содержащей  $\text{Ca}^{2+}$  - 41,65 мг/л;  $\text{Mg}^{2+}$  - 23,60 мг/л;  $\text{Na}^+$  - 2,2 мг/л ? Ответ: 4,02 мэкв/л.

6. Чему равна жесткость 0,1 н. раствора хлористого кальция? Ответ: 100 мэкв/л.

7. Жесткость раствора хлорида магния равна 20 мэкв/л. Сколько миллилитров этого раствора необходимо взять, чтобы приготовить 10 л раствора с жесткостью 35 мэкв/л ? Ответ: 17,5 мл.

8. Какова постоянная и карбонатная жесткость воды, если в ней содержится:  $\text{Ca}^{2+}$  - 0,112 г/л;  $\text{Mg}^{2+}$  - 0,0632 г/л;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 0,236 г/л;  $\text{Cl}^-$  - 0,1653 г/л и ионы  $\text{HCO}_3^-$  ? Ответ: 9,57 мэкв/л; 1,23 мэкв/л.

9. Какова постоянная жесткость воды, если в ней содержится:  $\text{Ca}^{2+}$  - 0,1405 г/л;  $\text{Mg}^{2+}$  - 0,1155 г/л;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 0,294 г/л;  $\text{Cl}^-$  - 0,1278 г/л и ионы

$\text{HCO}_3^-$ ? Ответ: 9,72 мэкв/л.

10. Какова общая и карбонатная жесткость воды, если при анализе одного литра данной воды установлено следующее содержание ионов:  $\text{Ca}^{2+}$  - 0,1111 г;  $\text{Mg}^{2+}$  - 0,0605 г;  $\text{SO}_4^{2-}$  - 0,0985 г;  $\text{Cl}^-$  - 0,1418 г? Ответ: 10,52 мэкв/л; 4,48 мэкв/л.

#### 4. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Васильев В.П. Аналитическая химия. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. - М.: Высшая школа, 1989. - 320 с.

Глинка Н.Л. Общая химия. - Л.: Химия, 1988. - 702 с.

Руководство к практикуму по химии воды / Методическое пособие. Свердловск: УПИ, 1990. - 64 с.

Сахарова В.М. Методические указания "Расчеты в аналитической химии" для самостоятельной работы студентов специальности 09.03 "Обогащение полезных ископаемых" - Свердловск: СГИ, 1991. - 37 с.

Сахарова В.М., Смирнова Н.Б. Титриметрический анализ. Руководство по выполнению лабораторной работы по учебной дисциплине "Аналитическая химия" для студентов специальности 08.03 "Геохимия, минералогия и петрология". Екатеринбург: УГИ, 1993. - 46 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕСТКОСТИ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ .....	3
1.1. Жесткость воды .....	4
1.2. Умягчение воды .....	5
1.3. Определение жесткости воды .....	6
1.3.1. Определение временной жесткости методом нейтрализации .....	6
1.3.2. Определение общей жесткости методом комплексобразования .....	7
2.ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ .....	9
2.1. Окисляемость воды .....	9
2.2. Определение окисляемости воды .....	9
3. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ .....	11
4. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	12

## Определение жесткости и окисляемости природной воды

*Методические указания и контрольные задания к лабораторным работам по дисциплине «Химия» для студентов направления 650100 «Прикладная геология»*

Корректурa кафедры химии

Подписано в печать 18.02.03..

Бумага писчая. Формат бумаги 60х84 1/16.

Печ. л. 0,88. Уч.-изд.л. 0,77. Тираж 50 экз. Заказ № 4/4

Лаборатория педагогики

620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30.

Уральская государственная горно-геологическая академия

Лаборатория множительной техники



**1780090+ 2159843 +67574011=136928112 руб.**

- Затраты на вспомогательное оборуд-е принимаем от общей стоимости ос-новного

технологического оборудования:

- 3% на неучтенное оборуд-е
- 10 % на транспорт и подъемное оборудование
- 2 % на насосы и вентиляторы
- 3 % на эл. оборудование

Все расчеты приведены в табл. 6.3.

